

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Mai 2001 (25.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/36500 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 20/34,
290/06, D21H 17/45

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11438

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. November 2000 (17.11.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 55 804.3 19. November 1999 (19.11.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DECKER, Jürgen**
[DE/DE]; Martin-Luther-Strasse 8, 67346 Speyer (DE).

FRENZEL, Stefan [DE/DE]; T 6.31/32, 68161 Mannheim
(DE). **RÜBENACKER, Martin** [DE/DE]; Ahornweg
37, 67122 Altrip (DE). **MEIXNER, Hubert** [DE/DE];
Edigheimer Strasse 45, 67069 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Reitstötter,
Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, 81679 München
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, CA, ID, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

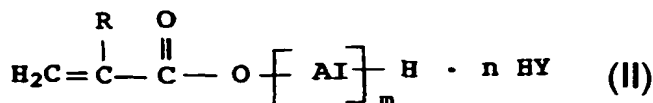
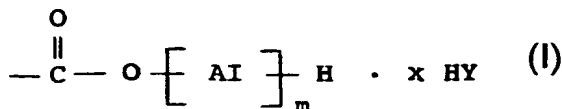
Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WATER-SOLUBLE POLYMERS, COMPRISING OLIGOALKYLENE-IMINE SIDE CHAINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERLÖSLICHEN POLYMEREN MIT OLIGOALKYLENIMIN-SEITENKETTEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing water-soluble homopolymers and copolymers, comprising oligoalkylene-imine side chains of the general formula (I), wherein [AI]_m, m, Y and x have the definitions given in claim 1, by radical homopolymerisation or copolymerisation of monomers A of the general formula (II), wherein [AI]_m, m, n, Y and R have the definitions given in claim 1, in an aqueous reaction medium. The invention also relates to the homopolymers and copolymers obtained by this method and to their use as auxiliary agents in paper production.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Homo- und Copolymere mit Oligoalkylenimin-Seitenketten der allgemeinen Formel (I), mit den in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen für [AI]_m, m, Y und x durch radikalische Homo- oder Copolymerisation von Monomeren A der allgemeinen Formel (II) mit den in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen für [AI]_m, m, n, Y und R in einem wässrigen Reaktionsmedium. Die Erfindung betrifft auch die nach diesem Verfahren erhältlichen Homo- und Copolymere sowie deren Verwendung als Hilfsmittel bei der Papierherstellung.

WO 01/36500 A1

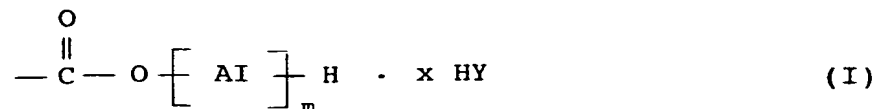
1

Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polymeren mit Oligoalkylenimin-Seitenketten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Homo- und Copolymeren mit Oligoalkylenimin-Seitenketten der allgemeinen Formel I

10



15

worin

20

$\{\text{AI}\}_m$ für eine lineare oder verzweigte Oligoalkylenimin-kette mit m Alkylenimineinheiten steht, wobei

m für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 steht, und das Zahlenmittel von m in den Oligoalkylenimin-seitenketten wenigstens 1,5 beträgt,

25

Y das Anionenäquivalent einer Mineralsäure bedeutet und

x für einen Wert von $0 \leq x \leq m$ steht,

30 sowie die nach diesem Verfahren erhältlichen Copolymere und deren Verwendung als Hilfsmittel bei der Papierherstellung.

Bei der Papierherstellung, insbesondere bei der Papierherstellung unter neutralen Bedingungen werden häufig Polymere mit basischen
35 Aminogruppen, deren Säureadditionssalze oder Aminogruppen enthaltende, amphotere Polymere eingesetzt. Sie dienen häufig als Fixiermittel, sowie als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel.

40 Aus der US 3,280,218 sind Pfropfpolymere bekannt, die Polyalkylenimin-Seitenketten tragen. Sie werden hergestellt, indem man Polyacrylsäure als Pfropfgrundlage mit einem großen Überschuß an

45

2

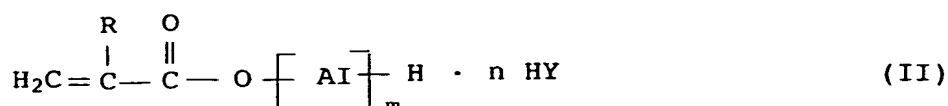
Ethylenimin umgesetzt. Bei diesem Verfahren ist der große Ethyleniminbedarf von Nachteil. Auf diesem Weg sind keine säuregruppenfreien Polymere zugänglich, da ein Teil der Carboxylatgruppen aufgrund sterischer Effekte nicht abreagiert. Zudem lassen sich
5 andere funktionelle Gruppen auf diese Weise nicht in das Polymer einführen.

Aus der EP-A 387 567 sind Polymere bekannt, die durch Umsetzung eines Carboxylgruppen aufweisenden, wasserlöslichen Polymeren mit
10 Ethylenimin erhältlich sind. Bei diesem Verfahren werden Polymere mit oligomeren Alkylenimin-Seitenketten und Molekulargewichten von bis zu 1 000 000 erhalten. Derartige Polymere enthalten herstellungsbedingt ebenfalls zwingend Carbonsäuregruppen. Die dort beschriebenen amphoteren Polymere werden als Flockungs- und Ent-
15 wässerungsmittel bei der Papierherstellung verwendet.

Die EP-A 411 654 beschreibt ebenfalls amphotere Polymere mit Aminoalkylen-Seitengruppen. Ähnlich wie bei der EP-A 387 567 erfolgt die Herstellung vorzugsweise durch Umsetzung eines Carboxylgruppen
20 enthaltenden, wasserlöslichen Polymeren mit Ethylenimin. Das Polymer enthält ebenfalls zwingend Säuregruppen.

Die im Stand der Technik beschriebenen Herstellungsverfahren haben zum einen den Nachteil, dass auf diesem Wege keine säure-
25 freien Polymere mit Oligoalkylenimin-Seitenketten zugänglich sind. Zum anderen ist das Molekulargewicht der auf diesem Wege erhältlichen Polymere vom Molekulargewicht der eingesetzten Pfropfgrundlage abhängig. Letzteres kann nicht beliebig hoch gewählt werden, da ansonsten Viskositätsprobleme die Umsetzung mit
30 dem Ethylenimin erschweren oder gar verhindern. Zudem wird bei größeren Molekulargewichten der Pfropfgrundlage schon bei geringeren Ethyleniminumsätzen eine Gelbildung beobachtet, so dass auch hierdurch das maximal erreichbare Molekulargewicht eingeschränkt bleibt. Eine gezielte Einstellung von Kettenlängen der
35 oligomeren Alkylenimin-Seitenketten ist auf diesem Wege ebenfalls nicht möglich.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass sich wasserlösliche Polymere mit Oligoalkylenimin-Seitenketten der eingangs definier-
40 ten allgemeinen Formel I herstellen lassen, indem man wenigstens einen Ester der Formel II, der auch in Form eines Oligomeregemischs eingesetzt werden kann,



5

und worin

10 die Variable $\{\text{AI}\}_m$ und die Variablen m und Y die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, wobei das Zahlenmittel von m in Oligomerengemischen von II wenigstens 1,5 beträgt,

R für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht, und

15 n für eine Zahl von $1 \leq n \leq m$ steht,

für sich oder mit anderen Monomeren in Wasser unter Einsatz radikalischer Polymerisationsinitiatoren polymerisiert, und daß dabei Polymere entstehen, die die an Papierhilfsmittel gestellten Anforderungen in besonderem Maße erfüllen. Für sich alleine polymerisiert erhält man aus den Monomeren A Homopolymere mit Oligoalkylenimin-Seitenketten der Formel I, die säurefrei sind und eine besonders hohe kationische Ladungsdichte aufweisen.

25 Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Homo- oder Copolymeren mit Oligoalkylenimin-Seitenketten der eingangs definierten allgemeinen Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ethylenisch ungesättigte Monomere M, umfassend:

30

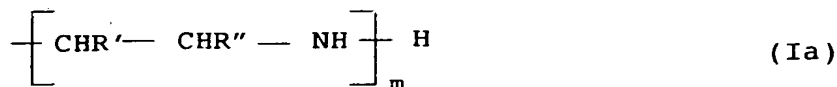
- wenigstens ein Monomer A der vorstehend definierten allgemeinen Formel II oder ein Oligomerengemisch von Monomeren dieses Typs und

35 - gegebenenfalls ein oder mehrere von den Monomeren A verschiedene, wasserlösliche Monomere B und/oder davon verschiedene Monomere C

in einem wässrigen Polymerisationsmedium in Gegenwart eines die radikalische Polymerisation der Monomere M auslösenden Initiators polymerisiert.

Lineare Oligoalkylenimin-Struktureinheiten $\{\text{AI}\}_m$ lassen sich am besten durch die folgende Strukturformel Ia

45



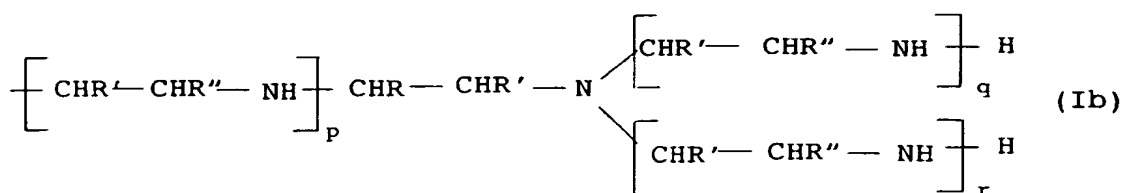
5

beschreiben, worin m die zuvor genannte Bedeutung hat und R' und R'' für monovalente organische Reste wie C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder für Wasserstoff stehen. R' und R'' stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

10

Verzweigte Oligoalkylenimin-Struktureinheiten {AI}_m lassen sich beispielsweise durch die folgende Strukturformel Ib

15



20

beschreiben, worin p für 0 oder eine von 0 verschiedene ganze Zahl 1, 2, 3 ... steht, q und r unabhängig voneinander für von 0 verschiedene ganze Zahlen stehen, und die Summe p+q+r+1=m ist. Ib stellt hierbei eine einfach verzweigte Oligoalkylenimineinheit {AI}_m dar.

25

Selbstverständlich umfasst die vorliegende Erfindung auch die Herstellung von Polymeren, worin die Oligoalkylenimineinheit {AI}_m mehr als eine Verzweigung aufweist.

30

Bei den Monomeren A der allgemeinen Formel II handelt es sich in der Regel um Oligomerengemische derartiger Verbindungen. Hierbei gibt m die Anzahl der sich wiederholenden Ethylenimin-Einheiten in den jeweiligen Molekülen der allgemeinen Formel II an, wobei m erfindungsgemäß in diesen Molekülen Werte von 1 bis 20 und vorzugsweise Werte von 1 bis 10 aufweist. Die Zusammensetzung der Oligomerengemische von Verbindungen der allgemeinen Formel II wird erfindungsgemäß so gewählt, dass das Zahlenmittel von m in diesen Gemischen wenigstens 1,5, vorzugsweise wenigstens 2,1 beträgt, und beispielsweise im Bereich von 1,5 bis 15, vorzugsweise im Bereich von 2,1 bis 8 und insbesondere im Bereich von 2,5 bis 4,5 liegt. Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Oligomerengemische, die weniger als 25 Gew.-% von Verbindungen der allgemeinen Formel II mit m = 1 enthalten. Bei Verwendung von Monomeren A in Form chemisch einheitlicher Verbindungen der allgemeinen Formel

40

45

II beträgt m naturgemäß wenigstens 2, damit ein Zahlenmittel von m im Bereich von wenigstens 1,5 gewährleistet bleibt.

In den Monomeren der allgemeinen Formel II liegt wenigstens eines
5 der darin enthaltenen Stickstoffatome, vorzugsweise mehrere oder alle der darin enthaltenen Stickstoffatome in protonierter Form vor. Bei den Monomeren A handelt es sich somit formal um Säureadditionsverbindungen. Die zur Ladungsneutralität erforderlichen Anionenäquivalente leiten sich in der Regel von niedermolekularen Säuren, insbesondere von Mineralsäuren wie Salzsäure,
10 Schwefelsäure oder Salpetersäure ab. Demnach bedeutet Y^- vorzugsweise Cl^- , HSO_4^- , $1/2 SO_4^{2-}$, NO_3^- , $H_2PO_4^-$, $1/2 HPO_4^{2-}$ oder $1/3 PO_4^{3-}$. Besonders bevorzugt steht Y^- für Cl^- , $1/2 SO_4^{2-}$ und NO_3^- und insbesondere für Cl^- . Sofern das Zahlenmittel von $m \geq 2,1$ ist, beträgt
15 das Zahlenmittel von n vorzugsweise wenigstens 2.

In der Formel II steht R vorzugsweise für Wasserstoff oder insbesondere für Methyl. R und R' in den Formeln Ia und Ib stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

20

Vorzugsweise werden die Monomere A in Form von Oligomerengemischen der Formel II eingesetzt. Hierbei sind solche Oligomerengemische bevorzugt, die weniger als 25 Gew.-% von Verbindungen der Formel II mit $m = 1$ enthalten. Dies ist in der Regel bei einem
25 Mittelwert von $\bar{m} \geq 2,1$ gewährleistet.

Erfindungsgemäß kann man zusammen mit den Monomeren A wenigstens ein weiteres von den Monomeren A verschiedenes, wasserlösliches Monomer B copolymerisieren. In der Regel beträgt die Wasserlöslichkeit des Monomeren B wenigstens 50 g/l bei 25°C und insbesondere wenigstens 100 g/l bei 25°C und 1 bar. Die Monomere B umfassen neutrale Monomere (Monomere B1), saure Monomere (Monomere B2) und/oder kationische Monomere (Monomere B3).

35 Beispiele für neutrale Monomere B1 sind die Amide monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z.B. Acrylamid und Methacrylamid, die Hydroxyalkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylmethacrylat,
40 4-Hydroxybutylacrylat und 4-Hydroxybutylmethacrylat, die Ester monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Polyalkylenglycolen oder den Monoalkylethern von Polyethylenglycolen, z.B. die Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit Polyethylenglycol, Polypropylenglycol,
45 Polyethylenglycol/Polypropylenglycol-Blockcopolymeren weiterhin Acrylnitril oder Methacrylnitril.

6

Weitere Monomere B1 sind N-Vinyllactame wie N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam, offenkettige N-Vinylamide wie N-Vinylformamid, weiterhin Vinylimidazol und 2-Methyl-1-vinyl-imidazol.

- 5 Beispiele für B2 sind monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren und monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Acrylamido-glycolsäure, Maleinsäure, Itakonsäure, Citrakonsäure; weiterhin monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren wie
- 10 Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure oder deren Salze, insbesondere deren Natriumsalze, monoethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren oder Phosphorsäuren wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Methallylphosphonsäure,
- 15 Acryloxyethylphosphonsäure, Acryloxyethylphosphorsäureester, Methacryloxyethylphosphonsäure oder Methacryloxyethylphosphorsäureester oder deren Salze, insbesondere deren Natriumsalze oder Ammoniumsalze.
- 20 Beispiele für kationische Monomere B3 sind die Quaternisierungssprodukte des N-Vinylimidazols, von Aminoalkylamiden und Aminoalkylestern monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie z.B. mit Dimethylsulfat oder mit Methylchlorid quaterniertes Dimethylaminoethylacrylat, quaterniertes Dimethylaminoethylmethacrylat, Di-
- 25 methylaminopropylacrylamid und Dimethylaminopropylmethacrylamid.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% Monomere A und 50
- 30 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 90 Gew.-% Monomere B ein.

- Bevorzugte Monomere B sind die neutralen, wasserlöslichen Monomere B1, insbesondere die Amide monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, offenkettige Vinylamide wie N-Vinylformamid und
- 35 die N-Vinyllactame, insbesondere Acrylamid und Methacrylamid und ganz besonders bevorzugt Acrylamid als alleiniges Monomer B.

- Demnach wird bevorzugt, wenn die zu polymerisierenden Monomere B weniger als 20 Gew.-% und insbesondere weniger als 10 Gew.-%, be-
- 40 zogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere M, Monomere B2 oder Monomere B3 umfassen.

- Neben den Monomeren A und den Monomeren B können im erfindungsgemäßen Verfahren selbstverständlich auch andere, von den Monomeren
- 45 A und Monomeren B verschiedene Monomere C copolymerisiert werden. Monomere C werden in der Regel, sofern erwünscht, in einer Menge von bis zu 40 Gew.-%, z.B. in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.-%

im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird man jedoch nicht mehr als 30 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 20 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% Monomere C einsetzen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden keine Monomere C eingesetzt.

Zu den Monomeren C zählen zum einen di- oder polyethylenisch ungesättigte Monomere C1. Diese Monomere bewirken während der Polymerisation eine Vernetzung der wachsenden Polymerkette und damit einen Molekulargewichtsaufbau der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Polymere. Vernetzende Monomere werden in der Regel in einer Menge von 1 bis 10.000 ppm, insbesondere in einer Menge von 1 bis 1000 ppm, jeweils bezogen auf die Gesamtmonomermenge eingesetzt. Beispiele für vernetzende Monomere C1 sind Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit Polyolen wie Butandiololdiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Tri- und Tetraethylenglycoldiacrylat, sowie die entsprechenden Methacrylate und die entsprechenden Vinyl- und Allylether der vorgenannten Di- oder Polyole. Beispiele für Monomere C1 sind weiterhin N,N'-Divinylnharnstoff, N,N'-Divinylimidazolidon, Methylenbisacrylamid und weiterhin Allylmethacrylat, Diallylphthalat und Divinylbenzol. Bevorzugt sind solche Monomere C1, deren Wasserlöslichkeit > 50 g/l bei 25°C ist.

Die vorgenannten Monomere C1 werden in der Regel zusammen mit Kettenübertragungsmitteln (Reglern) eingesetzt. Die eingesetzte Menge an Kettenübertragungsmittel hängt naturgemäß von der Wirksamkeit des Kettenübertragungsmittels ab und liegt in der Regel im Bereich von 0,0001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge. Beispiele für Kettenübertragungsmittel sind: Aliphatische Mercaptane wie C₆-C₁₂-Alkylmercaptane, wie n-Hexylmercaptan, n-Octylmercaptan, tert.-Octylmercaptan, 2-Ethylhexylmercaptan, n-Decylmercaptan, 2-Propylheptylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan; wasserlösliche Mercaptane wie 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptopropionsäure und Mercaptoessigsäure, weiterhin Ameisensäure, Isopropanol, Allylalkohole, Aldehyde wie Butyraldehyd, Halogenkohlenwasserstoffe wie Chloroform, Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff und vergleichbare.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können selbstverständlich auch andere, von den vorgenannten Monomeren verschiedene Monomere C copolymerisiert werden (Monomere C2). Bei den Monomeren C2 handelt es sich um solche, die in einem wässrigen Reaktionsmedium mit den vorgenannten Monomeren copolymerisierbar sind, beispielsweise Vinyl-ester aliphatischer C₁-C₄-Monocarbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat, Ester der Acryl-

säure oder der Methacrylsäure mit C₁-C₄-Alkanolen wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat, vinylaromatische Monomere wie Styrol und α -Methylstyrol; weiterhin Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit langkettigen Alkanolen wie Lauryl(meth)acrylat und Stearyl(meth)acrylat. Üblicherweise werden die Monomere C2 in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 20 Gew.-% eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere keine Monomere C2 eingesetzt.

10

Erfindungsgemäß erfolgt die Polymerisation der Monomere A, B und gegebenenfalls C in einem wässrigen Polymerisationsmedium. Hierunter versteht man Wasser und Mischungen aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, worin der Anteil an Lösungsmittel < 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge Lösungsmittel und Wasser beträgt. Beispiele für mit Wasser mischbare Lösungsmittel sind C₁-C₄-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol oder tert.-Butanol, weiterhin offenkettige oder cyclische Amide wie Acetamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, weiterhin Aceton und Tetrahydrofuran. Vorzugsweise enthält das wässrige Reaktionsmedium weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere kein mit Wasser mischbares, organisches Lösungsmittel.

25

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Polymerisation in Wasser durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann man auch in einem wässrigen Polymerisationsmedium durchführen, welches als Wasser-in-Öl-Emulsion in einem flüssigen organischen Medium, welches seinerseits unter den Polymerisationsbedingungen inert ist, emulgiert vorliegt. Die eigentliche Polymerisation findet in den Wassertröpfchen statt, so dass im Wesentlichen ähnliche Polymerisationsbedingungen wie bei der konventionellen Polymerisation in wässrigen Polymerisationsmedien gelten.

Beispiele für organische Flüssigkeiten, die mit Wasser nicht mischbar sind und unter Polymerisationsbedingungen sich inert verhalten, sind aliphatische Kohlenwasserstoffe z.B. C₅-C₁₂-Alkane wie Pentan, Hexan, Octan, Isooctan, Decan, Dodecan, Paraffine und Isoparaffine, Cycloalkane wie Cyclohexan, mit C₁-C₄-Alkyl substituierte Cyclohexane, Cycloheptan, Cyclooctan, Perchlorkohlenwasserstoffe wie Perchlorethylen, 1,1,1-Trichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cumole etc. Bevorzugte organische Flüssigkeiten sind Gemische gesättigter Kohlenwasserstoffe, die im Wesentlichen aus n- und iso-

Paraffinen bestehen und die bis 20 Gew.-% Naphthene enthalten können. Der Gewichtsanteil der mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeit an der Wasser-in-Öl-Emulsion liegt in der Regel im Bereich von 30 bis 90 Gew.-%.

5

Zur Stabilisierung der Wassertröpfchen in der inerten organischen Flüssigkeit wird man sich in der Regel oberflächenaktiver Substanzen bedienen, die für Wasser-in-Öl-Emulsionen geeignet sind, beispielsweise Ester des Glycerins oder des Sorbitans mit Fettsäuren wie Sorbitanmonooleat, Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitanmonolaurat, Glycerin-Sorbitan-Fettsäureester, Ethoxylierungsprodukte von Glycerin-Sorbitan-Fettsäureestern sowie Mannitfettsäureester wie Mannitmonooleat, Salze von Halbestern der Phthalsäure mit Fettalkoholen wie Natriumhexadecylphthalat, Natriumcetylphthalat, Natriumstearylphthalat, Metallseifen wie Magnesium-, Calcium-, Lithium-, Zink- oder Aluminiumlanolat, -stearat, -laurat; Polyethylenoxide, Polypropylenoxide und Blockcopolymere des Ethylenoxids und des Propylenoxids, Ethoxylierte Fettalkohole, Ethoxylierte Ether des Glycerins mit 1 oder 2 Mol Fettalkohol (vgl. EP-A 374 646). Weitere zur Stabilisierung von Wasser-in-Öl-Emulsionen geeignete oberflächenaktive Substanzen sind aus der Literatur bekannt und können beispielsweise aus das "Das Atlas HLB-System" Atlas-Chemie 1968, entnommen, beziehungsweise anhand der dort dargestellten Kriterien ermittelt werden. Die oberflächenaktiven Substanzen werden in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge organischer Flüssigkeit eingesetzt.

Verfahren zur Polymerisation wasserlöslicher, ethylenisch ungesättigter Monomere in einem wässrigen Polymerisationsmedium, welches in einer organischen Flüssigkeit in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion vorliegt, sind verschiedentlich im Stand der Technik beschrieben worden, beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. E20, S. 1182-1184, DE-AS 1081228, DE-AS 1081173, K.E.J. Barret et al., Dispersion Polymerization in Organic Media, London 1975, S. 115, EP-A 231 901, EP-A 262 577, EP-A 264 649, EP-A 374 646 und in der US 3,284,393. Die dort gegebene Lehre kann auf die Polymerisation der Monomere A und B übertragen werden, so dass auf den Inhalt dieser Schriften Bezug genommen wird.

Als Initiatoren kommen grundsätzlich alle die Verbindungen in Betracht, die eine radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere auslösen können. Beispiele hierfür sind Azoverbindungen, organische oder anorganische Peroxide, Salze der Peroxodischwefelsäure und Redox-Initiatorsysteme. In der Regel setzt man im erfindungsgemäßen Verfahren den Initiator in einer Menge

- von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomere ein. Die Menge an eingesetztem Initiator richtet sich dabei in bekannter
- 5 Weise nach der Wirksamkeit, mit der der Initiator die radikalische Polymerisation der Monomere auslöst. Bei der Polymerisation in einer Wasser-in-Öl-Emulsion wird man häufig geringere Initiatormengen einsetzen, insbesondere wenn man hydrophobe Initiatoren verwendet. Die Einsatzmengen an Initiator betragen dann
- 10 beispielsweise 0,01 bis 1 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomere A, B und C. Selbstverständlich kann die Polymerisation auch durch aktinische Strahlung ausgelöst werden.
- 15 Beispiele für Azo-Initiatoren sind 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-(2-imidazolin-2-yl)propan)dihydrochlorid. Beispiele für anorganische Peroxide sind Wasserstoffperoxid und Percarbonate, Beispiele für organische Peroxide sind Alkylhydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid, Cumylhydroperoxid, weiterhin Peroxycarbonsäureester wie tert.-Butylperoctoat und Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid. Geeignete Salze der Peroxodischwefelsäure sind insbesondere die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze. Beispiele für Redoxinitiatorsysteme
- 20 sind Systeme, die eines der vorgenannten organischen oder anorganischen Peroxide, insbesondere Wasserstoffperoxid, als Oxidationskomponente und wenigstens eine weitere Reduktionskomponente wie Ascorbinsäure, Hydroxylamin oder Addukte der schwefligen Säure an Aldehyde, z.B. das Bisulfitaddukt an Aceton oder Hydroxymethansulfinsäure-Natriumsalz als Reduktionsmittel enthalten. Sowohl die vorgenannten Peroxide als auch die Redoxinitiatorsysteme können in Gegenwart redoxaktiver Übergangsmetalle wie Eisen, Vanadium oder Kupfer, vorzugsweise in Form wasserlöslicher Salze, eingesetzt werden.
- 25 35
- Sofern die Polymerisation in Wasser durchgeführt wird, setzt man vorzugsweise wasserlösliche Initiatorsysteme wie Wasserstoffperoxid, tert.-Butylperoxid oder salzartige Azoverbindungen, z.B. die vorgenannten Hydrochloride ein. Sofern man die Polymerisation
- 40 in der oben beschriebenen Wasser-in-Öl-Emulsion durchführt, sind die hydrophoben Initiatoren den wasserlöslichen zumindest gleichwertig oder gar überlegen. Beispiele für hydrophobe Initiatoren sind Bisazo(alkylnitrile) wie 2,2'-Azobis(valeronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(isobutyronitril); Alkyl- und Cycloalkylpercarbonate wie Dicyclohexylperoxodicarbonat,
- 45 Di-2-Ethylhexylperoxodicarbonat, tert.-Butylperoxoisopropylcarbo-

11

nat; Diacylperoxide wie Acetylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilau-
roylperoxid, Dibenzoylperoxid; Peroxyester, insbesondere tert.-
Butylperoxycarbonsäureester wie tert.-Butylperpivalat,
-per-2-ethylhexanoat, -perneodecanoat; Hydroperoxide wie Cumolhy-
5 droperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Pinanhydroperoxid und tert.-
Butylhydroperoxid und Peroxide wie Dicumolperoxid, Di-tert.-bu-
tylperoxid und Di-tert.-amylperoxid.

Die Polymerisationstemperatur richtet sich in der Regel nach dem
10 eingesetzten Initiatorsystem und liegt häufig im Bereich von 20
bis 110°C und insbesondere im Bereich von 25 bis 80°C.

Die Polymerisationsdauer liegt in der Regel im Bereich von 1 bis
10 h.

15 Der pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums liegt vorzugsweise im
Bereich von pH 0 bis pH 6 , insbesondere im Bereich von pH 1 bis
pH 4.

20 Die Umsetzung kann in Form eines Batch-Verfahrens erfolgen, wobei
man die zu polymerisierenden Monomere in dem wässrigen Reaktions-
medium vorlegt und den Polymerisationsinitiator unter Polymerisa-
tionsbedingungen, vorzugsweise nach Maßgabe seines Verbrauchs zu-
führt oder im Polymerisationsgefäß zusammen mit den Monomeren
25 vorlegt und anschließend auf Polymerisationstemperatur erwärmt.

Selbstverständlich kann man die Polymerisation auch als Zulauf-
Verfahren durchführen. Hierbei wird zumindest ein Teil der zu po-
lymerisierenden Monomere, vorzugsweise wenigstens 80% und insbe-
30 sondere nahezu die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere
dem Polymerisationsreaktor unter Polymerisationsbedingungen zuge-
führt. Vorzugsweise führt man bei dieser Vorgehensweise auch den
Polymerisationsinitiator parallel zur Zugabe der Monomere der Po-
lymerisationsreaktion zu. Vorzugsweise wird man hierbei so vorge-
35 hen, dass man die Monomere je nach Art der gewünschten Polyme-
risationsmethode in Form einer wässrigen Lösung oder in Form ei-
ner Wasser-in-Öl-Emulsion der Polymerisationsreaktion zuführt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Homo- und Copolymere
40 mit Oligoalkylenimin-Seitenketten der allgemeinen Formel I erhal-
ten, deren molekulare Zusammensetzung im Wesentlichen den einge-
setzten Monomeren entspricht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind zum einen die Homopo-
45 lymere der Monomere A. Sie weisen in der Regel ein gewichtsmitt-
leres Molekulargewicht M_w im Bereich von 100.000 bis 3.000.000
auf. Der K-Wert einer 0,1 gew.-%igen Lösung (gemessen in 5%iger

12

NaCl-Lösung bei 25°C beträgt in der Regel wenigstens 60, vorzugsweise wenigstens 90. Derartige Homopolymere weisen keine Säuregruppen auf und haben daher in der Regel eine höhere kationische Ladungsdichte als die durch polymeranaloge Umsetzung von Polyacrylsäuren mit Alkylenimininen erhältlichen Polymere des Standes der Technik. Die kationische Ladungsdichte der erfindungsgemäßen Homopolymere der Monomere A beträgt selbst bei pH 7 noch wenigstens 4 meq/g, wobei die Homopolymere mit einer kationischen Ladungsdichte > 4 meq/g, vorzugsweise > 5 meq/g bei pH 7 bevorzugt sind. Die angegebene kationische Ladungsdichte ist die Anzahl protonierter Stickstoffatome pro Gramm Polymer, wie sie durch Titration mit Kaliumpolyvinylsulfat nach D. Horn, Progr. Colloid u. Polymer Sci. 65 (1978) 251 bestimmt werden kann.

- 15 Gegenstand der Erfindung sind zum anderen Copolymere der Monomere A mit den Monomeren B und/oder C. Hierbei unterscheidet man zum einen zwischen solchen Copolymeren, welche die Monomere A als Hauptbestandteil enthalten, und solchen Copolymeren, welche die Monomere B als Hauptbestandteil enthalten.
- 20 Letztere sind dadurch gekennzeichnet, daß die einpolymerisierten Monomere M umfassen:

- 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% Monomere A,
- 25
- 50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-%, wenigstens eines Monomers B, vorzugsweise eines oder mehrerer der als bevorzugt angegebenen Monomere B und insbesondere Acrylamid als Monomer B, und
- 30
- 0 bis 40 Gew.-% von den Monomeren A und B verschiedene Monomere C.

- Erstere sind dadurch gekennzeichnet, daß die einpolymerisierten
- 35 Monomere M umfassen:

- 50 bis 100 Gew.-% Monomere A, und wenigstens ein weiteres Monomer, ausgewählt unter
- 40
- 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere B und
 - 0 bis 40 Gew.-% von den Monomeren A und B verschiedene Monomere C.

- 45 Die Copolymere aus den Monomeren A, B und/oder C, insbesondere die Copolymere aus den Monomeren A und B weisen in der Regel ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von wenigstens 2.000.000

13

(bestimmt durch Lichtstreuung an einer Lösung von 0,1 g des Polymeren in 0,1 n NaCl-Lösung) auf. Derartige Copolymere sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- 5 Häufig beträgt das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w der Copolymere wenigstens 3.000.000. Es kann auch 5.000.000 oder mehr, z.B. 15.000.000 oder bis 25.000.000 betragen.

- Die bevorzugten gewichtsmittleren Molekulargewichte M_w der Copoly-
10 mere entsprechen einem K-Wert nach Fickentscher (gemessen als 0,1 gew.-%ige Lösung des Polymeren in 5 gew.-%iger NaCl-Lösung bei 25°C) von wenigstens 140, vorzugsweise wenigstens 150 und insbesondere wenigstens 160.

- 15 Die Brookfield-Viskosität 1 gew.-%iger Lösungen der Copolymere bei 25°C liegt in der Regel oberhalb 100, vorzugsweise 200, insbesondere oberhalb 500 mPas. Im Hinblick auf ihre Verwendung als Hilfsmittel bei der Papierherstellung werden hochmolekulare Produkte bevorzugt.

20

- Die molekulare Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Copolymere entspricht naturgemäß der Art und Zusammensetzung der jeweiligen Mischungen der Monomere A und B und/oder C. In der Regel werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren statistische Copolymere er-
25 halten, d.h. die von den Monomeren A, B und/oder C abgeleiteten Struktur-einheiten sind statistisch über die Kohlenstoff-Kette des polymeren Rückgrates verteilt.

- Im Hinblick auf ihre Verwendung als Retentionshilfsmittel werden
30 solche Polymere bevorzugt, die die zuvor als bevorzugt angegebenen Gewichtsanteile von Monomeren A, B und C einpolymerisiert enthalten. Demnach werden insbesondere solche Copolymere bevorzugt, die 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 35 Gew.-% Struktureinheiten aufweisen,
35 die sich von Monomeren A ableiten. Der Anteil an Struktureinheiten, die sich von Monomeren B ableiten, beträgt vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 65 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymeren. In bevorzugten Copolymeren liegt der Anteil an Struktur-
40 elementen mit Säuregruppen, die sich von den Monomeren B ableiten, vorzugsweise unterhalb 20 Gew.-% und insbesondere unterhalb 10 Gew.-%. Bevorzugt sind hierunter insbesondere solche Copolymere, die neben den Monomeren A und gegebenenfalls C ausschließlich Strukturelemente B enthalten, die sich von neutralen Monome-
45 ren B, insbesondere von offenkettigen N-Vinylamiden, N-Vinylac-

14

tamen und Amiden ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und besonders bevorzugt von Acrylamid oder Methacrylamid ableiten.

Der Anteil an Strukturelementen, die sich von Monomeren C ableiten, entspricht vorzugsweise den oben als bevorzugt angegebenen Anteilen an Monomeren C an den zu polymerisierenden Monomeren M. In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere keine Strukturelemente, die sich von Monomeren C ableiten, oder nur geringe Mengen an Strukturelementen, die sich von den Monomeren C ableiten.

Weiterhin werden solche Homo- und Copolymere bevorzugt, die oligomere Alkylenimin-Seitenketten der allgemeinen Formel I aufweisen, die im Mittel einen Oligomerisierungsgrad > 2 aufweisen und der insbesondere einen Wert von 8 nicht überschreitet. Demnach liegt das Zahlenmittel von m , bezogen auf alle im Polymeren enthaltenen Oligoalkylenimin-Seitenketten der Formel I, vorzugsweise im Bereich von 2,1 bis 8. Besonders bevorzugt sind solche Polymere, worin das Zahlenmittel m Werte im Bereich von 2,5 bis 4,5 aufweist.

Erfindungsgemäß ist weiterhin bevorzugt, wenn der Anteil an Struktureinheiten mit Alkylenimin-Seitenkette (Seitenkette der Formel I mit $m = 1$) weniger als 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge Struktureinheiten mit Oligoalkylenimin-Seitenketten in den Homo- und Copolymeren, ausmacht.

Die erfindungsgemäßen Homo- und Copolymere fallen in Form wässriger Lösungen beziehungsweise einer Wasser-in-Öl-Emulsion an, aus der sich die wässrige Polymerlösung nach bekannten Maßnahmen abtrennen läßt. Die erfindungsgemäßen Polymere liegen in diesen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert der wässrigen Lösung in nicht protonierter Form (d.h. $x = 0$), in teilprotonierter Form oder in vollständig protonierter Form vor. Häufig wird man aus Stabilitätsgründen den pH-Wert so wählen, dass die Stickstoffatome in den Oligoalkylenimin-Seitenketten der erfindungsgemäßen Polymere zumindest teilweise, vorzugsweise zu wenigstens 25 Gew.-% und insbesondere zu wenigstens 50 Gew.-% in protonierter Form vorliegen (d.h. $x \geq 0,25 \bar{m}$ und insbesondere $x \geq 0,5 \bar{m}$, wobei \bar{m} das Zahlenmittel von m bedeutet).

Der Polymergehalt in den wässrigen Lösungen (berechnet als nicht protoniertes Polymer) hängt von der Art der Herstellung ab und liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 2 bis 40 Gew.-%. Bei der Herstellung der Polymere durch Polymerisation einer Wasser-in-Öl-Emulsion als Reaktionsmedium erhält man häufig Lösungen mit Feststoffgehalten

15

≥ 20 Gew.-% und insbesondere ≥ 30 Gew.-%, wohingegen man bei der Polymerisation in einem homogenen wässrigen Polymerisationsmedium in der Regel Polymerlösungen mit Polymergehalten < 20 Gew.-%, z.B. 2 bis 15 Gew.-% erhält.

5

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die vorstehend definierten ethylenisch ungesättigten Monomere A der allgemeinen Formel II, insbesondere in Form von Oligomerengemischen, worin der Mittelwert \bar{m} wenigstens 2,1 beträgt und insbesondere im

10 Bereich von 2,1 bis 8 liegt. Derartige Monomere sind als Handelsformen von besonderem Interesse. Unter den Oligomerengemischen von Verbindungen der Formel II werden solche Oligomerengemische bevorzugt, worin der Anteil an Verbindungen der allgemeinen Formel II mit $m = 1$ weniger als 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-

15 menge an Verbindungen der allgemeinen Formel II ausmacht. Besonders bevorzugt sind solche Monomere der allgemeinen Formel II, worin $\{AI\}_m$ von Ethylenimin abgeleitet ist. R steht vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Methyl.

20 Die Monomere A der allgemeinen Formel II können hergestellt werden, indem man eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure der allgemeinen Formel III

25



30

worin R die zuvor genannten Bedeutungen aufweist und insbesondere für Wasserstoff oder Methyl steht, mit einem Oligoalkylenimin, vorzugsweise in Form eines Oligomerengemischs, der allgemeinen Formel IV

35



40

45 umsetzt, worin R' und R'' die zuvor genannten Bedeutungen besitzen und insbesondere für Wasserstoff stehen $\{AI\}_k$ für eine lineare oder verzweigte Oligoalkylenimin-Kette und k für $m-1$ steht, und

16

anschließend das dabei erhaltene Produkt mit einer Mineralsäure HY in das Säureadditionssalz der allgemeinen Formel II überführt.

- Vorzugsweise setzt man die Carbonsäure der allgemeinen Formel III in wenigstens äquimolaren Mengen und insbesondere in molarem Überschuß, bezogen auf die Stickstoffatome der Verbindung IV ein. Insbesondere wählt man molare Verhältnisse III:IV so, dass das Molverhältnis von III zur Zahl der Stickstoffatome in IV im Bereich von 1,5:1 bis etwa 20:1 liegt.

10

Geeignete Mineralsäuren HY sind beispielsweise HCl, H₂SO₄ und H₃PO₄ oder HNO₃.

- Die Herstellung kann sowohl in einem wässrigen Reaktionsmedium der oben beschriebenen Art als auch in einem inerten organischen Lösungsmittel, vorzugsweise einem Kohlenwasserstoff, insbesondere einem aliphatischen Kohlenwasserstoff mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen durchgeführt werden.

- 20 Die Umsetzung von III mit IV wird vorzugsweise unter Ausschluß von Sauerstoff, d.h. unter einer Inertgasatmosphäre (z.B. Stickstoff oder Argon) und/oder in Gegenwart von gängigen Acrylat-Stabilisatoren, z.B. Chinonen wie Hydrochinonmonomethylester durchgeführt.

25

- In der Regel wird man die Umsetzung von III mit IV so durchführen, dass man die Verbindung der allgemeinen Formel IV zu einer Lösung der Säure der allgemeinen Formel III im gewünschten Lösungsmittel kontinuierlich oder portionsweise bei Reaktionstemperatur gibt. Die Reaktionstemperaturen für diese Umsetzung liegen in der Regel im Bereich von 10 bis 100°C und insbesondere im Bereich von 30 bis 70°C. Die Säure HY wird vorzugsweise nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur zugegeben. Bevorzugte Mineralsäuren HY sind die vorgenannten Säuren: Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure, wobei Salzsäure und Schwefelsäure besonders bevorzugt sind. Wenn man in einem organischen Reaktionsmedium arbeitet setzt man häufig gasförmige HCl ein. Wegen weiterer Details zur Umsetzung der Verbindungen III und IV sei auf die US 3,336,358 und die DE-A 41 30 919 verwiesen, welche die Umsetzung von Methacrylsäure mit Ethylenimin beschreiben. Die dort angegebenen Reaktionsbedingungen können auf die Herstellung der erfindungsgemäßen Ester der allgemeinen Formel II direkt übertragen werden, so dass auf diese Schriften Bezug genommen wird.

45

17

Bei der Umsetzung in wässrigem Reaktionsmedium fallen wässrige Lösungen von Verbindungen der allgemeinen Formel II an, je nach Einsatzmaterial IV in Form von Reinverbindungen oder Oligomeren-
gemischen, die noch die überschüssige Säure III enthalten. Diese
5 wird vorzugsweise vor dem Einsatz von II im erfindungsgemäßen
Verfahren abgetrennt. Sofern allerdings säuregruppenhaltige Poly-
mere gewünscht werden, kann die Säure III auch vollständig oder
teilweise in der Lösung verbleiben. Die Abtrennung der Säure III
erfolgt nach bekannten Verfahren, z.B. extraktiv oder destilla-
10 tiv. Die so erhaltenen wässrigen Lösungen der Verbindungen der
Formel II können direkt im erfindungsgemäßen Polymerisationsver-
fahren eingesetzt werden.

Führt man die Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel
15 III mit Verbindungen der allgemeinen Formel IV in einem unpola-
ren, organischen Lösungsmittel durch, dann scheidet sich die Ver-
bindung der allgemeinen Formel II als Feststoff ab, wohingegen
die Säure III in der Regel gelöst im organischen Lösungsmittel
verbleibt. Die Säure III kann aus dem organischen Lösungsmittel
20 selbstverständlich zurückgewonnen und der Umsetzung mit IV wieder
zugeführt werden.

Die Lösungen der Monomere A der Formel II, insbesondere die wäss-
rigen Lösungen, sind von besonderem Interesse, da sie direkt im
25 erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können. Eine auf-
wendige Isolierung dieser Verbindungen ist daher nicht erforder-
lich. Die Lösungen dieser Verbindungen II, insbesondere ihre
wässrigen Lösungen sind als Handelsprodukte von besonderem Inter-
esse und daher ein Gegenstand dieser Erfindung.

30 Zur Stabilisierung der Verbindungen II, insbesondere gegenüber
unerwünschten Polymerisationsreaktionen, werden die Lösungen ins-
besondere die wässrigen Lösungen vorzugsweise mit einem Stabili-
sator versehen. Als Stabilisatoren kommen beispielsweise Brön-
35 stedt-Säuren, vorzugsweise die Säuren HY, die das Säureadditions-
salz bilden, in Betracht. Hierzu zählen insbesondere Salzsäure,
Ameisensäure und Schwefelsäure. Vorzugsweise stabilisiert man bei
Verwendung von derartigen Säuren mit wenigstens einem Säureäqui-
valent, insbesondere wenigstens 1,5 und besonders bevorzugt we-
40 nigstens 1,8 Säureäquivalenten, z.B. 2 Säureäquivalenten, je Mol
Verbindung II in der zu stabilisierenden Lösung.

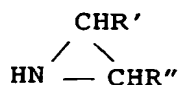
Als Stabilisatoren werden insbesondere Verbindungen eingesetzt,
die als Antioxidans und/oder als Radikalfänger wirken. Zu diesen
45 Verbindungen zählen Verbindungen mit Nitroxyl-Radikalen wie
2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (TEMPO), 4-Hydroxy-TEMPO,
Aminophenole wie 2-Aminophenol, Hydroxyphenole, Alkyl-substi-

18

tuierte Hydroxyphenole deren mono-Alkylether wie Methylhydrochinon, Hydrochinon-monomethylether und -monobenzylether, 4-tert.-Butylbrenzcatechin, weiterhin Phenothiazin und substituierte Phenothiazine, sowie Bisulfite. Derartige Verbindungen werden vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 1000 ppm, vorzugsweise 100 bis 900 ppm und insbesondere 200 bis 500 ppm, bezogen auf den Gewichtsanteil der zu stabilisierenden Verbindungen U in der wässrigen Lösung.

10 Die als Einsatzmaterialien für die Herstellung von II eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit intaktem Aziridinring sind durch gezielte Oligomerisation von Aziridinen der allgemeinen Formel V,

15



(V)

20

worin R' und R'' die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, zugänglich.

25 Die Oligomerisierung erfolgt in Gegenwart katalytischer Mengen einer Brönstedt- oder einer Lewissäure. Beispiele für Lewissäuren sind Trialkylaluminium-Verbindungen. Bevorzugt werden Brönstedtsäuren mit einem pKs-Wert < 1, beispielsweise die vorgenannten Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure oder Schwefelsäure oder starke organische Säuren wie p-Toluolsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Trichloressigsäure oder Trifluoressigsäure. Die Menge an Säure liegt in der Regel im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Aziridin der allgemeinen Formel V.

35

Die Umsetzung erfolgt in der Regel bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur und vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 30°C bis 80°C. Höhere Temperaturen als 100°C sind weniger bevorzugt.

40

Die Umsetzung kann in einem der oben genannten wässrigen Reaktionsmedien oder in einem organischen Lösungsmittel, das unter den Reaktionsbedingungen inert ist, durchgeführt werden. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind C₁-C₄-Alkohole, insbe-

45 sondere Methanol oder Ethanol, Dialkylether wie Diethylether sowie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe. Besonders bevorzugte organische Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwas-

19

serstoffe mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen. Bei der Umsetzung geht man in der Regel so vor, dass man den Katalysator und eine Lösung des Aziridins der allgemeinen Formel V in dem gewünschten Lösungsmittel unter Reaktionsbedingungen langsam in das Reaktions-
5 gefäß gibt. Das Reaktionsgefäß enthält in der Regel schon einen Teil des Lösungsmittels. Die Reaktionsdauer beträgt in der Regel zwischen 3 min bis 10 h. Zur Beendigung der Reaktion wird die Säure in der Regel mit einem geringen Überschuß einer starken Base, beispielsweise einem Alkalimetallhydroxid oder einem Alka-
10 licarbonat, insbesondere mit wäßriger Natronlauge neutralisiert.

Die Umsetzung kann sowohl batchweise als auch kontinuierlich betrieben werden. Die kontinuierliche Umsetzung kann in den hierfür üblichen Reaktoren, vorzugsweise in Rohr- oder Rohrbündelreakto-
15 ren betrieben werden. Bei der kontinuierliche Herstellung geht man in der Regel so vor, dass man eine Lösung des Aziridins der Formel V mit einer Lösung des gewünschten Katalysators in den gewünschten Mengenverhältnissen vermischt und die so erhaltene Mischung einer Reaktionszone, beispielsweise einem auf Reaktions-
20 temperatur erwärmten Durchflußreaktor, zuführt, den Reaktoraus-
trag abkühlt und anschließend mit einer Base neutralisiert. Die Reaktionsdauer beträgt bei der Batchfahrweise vorzugsweise 0,5 bis 5 h und bei der kontinuierlichen Fahrweise vorzugsweise 3 min bis 30 min.

25 Der Oligomerisierungsgrad kann in einfacher Weise durch die Reaktionstemperatur und die Reaktionsdauer gesteuert werden, wobei eine Erhöhung der Temperatur oder eine lange Reaktionsdauer zu hohen Oligomerisierungsgraden führt. Höhere Temperaturen führen
30 zu höher verzweigten Produkten IV.

Bei den vorgenannten Verfahren erhält man Lösungen der Oligomere in dem jeweils eingesetzten Lösungsmittel. Aus diesem kann das Oligomer der allgemeinen Formel IV isoliert werden. Bevorzugt
35 werden jedoch die Lösungen der Oligomere IV ohne weitere Aufarbeitung für die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel II eingesetzt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Ver-
40 wendung der wasserlöslichen Polymere der vorliegenden Erfindung als Hilfsmittel bei der Papierherstellung.

Die erfindungsgemäßen, wasserlöslichen Polymere mit Oligoalkylenimin-Seitenketten der allgemeinen Formel I sind insbesondere als
45 Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier geeignet. Zu diesem Zweck werden sie dem jeweiligen Papierstoff in einer Menge von 0,01 bis

20

2 und vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, z.B. 0,01 bis 0,1 Gew.-% zugesetzt, jeweils bezogen auf die im Papierstoff enthaltenen Feststoffe.

- 5 Die erfindungsgemäßen Homo- und Copolymere führen insbesondere zu einer verbesserten Retention von Feinstoffen gegenüber den Polymeren des Standes der Technik. Besonders bewährt haben sie sich bei der Retention von Füllstoffen wie Calciumcarbonat. Die Homopolymere zeichnen sich insbesondere durch gute Fixiermitteleigen-
10 schaften aus.

Die erfindungsgemäßen, wasserlöslichen Polymere können zur Herstellung sämtlicher Papier-, Pappe- und Kartonqualitäten eingesetzt werden, beispielsweise für die Herstellung von Papieren für
15 den Zeitungsdruck (Hochdruck/Offset-Druck), sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und auch leichtgewichtige Streichrohpapiere. Zur Herstellung derartiger Papiere verwendet man als Rohstoffkomponente Holzschliff, Thermo-
20 mechanischen Stoff (TMP), Chemo-thermomechanischen Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW), sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff, die sowohl kurz- als auch langfaserig sein können. Als Rohstoffe für die Herstellung des Papierstoffs kommen auch Zellstoffe und Holzstoff in Betracht, die in den sogenannten integrierten Fabriken in mehr
25 oder weniger feuchter Form direkt ohne vorherige Eindickung oder Trocknung weiter zu Papier verarbeitet werden. Diese Stoffe enthalten zum Teil noch Reste von Verunreinigungen, welche beim Aufschluß entstehen und die den üblichen Papierherstellprozess stark stören. Diese Verunreinigungen werden durch die erfindungsgemäßen Polymere auf dem Papier in besonders guter Weise fixiert.

- 30 Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polymere können sowohl Füllstofffreie als auch Füllstoff-haltige Papiere hergestellt werden. Der Füllstoffgehalt Füllstoff-haltiger Papiere kann bis maximal 40 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis
35 30 Gew.-%. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Clay, Kaolin, Kreide, Talkum, Titandioxid, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Satinweiß oder Mischungen der vorgenannten Füllstoffe.

- Insbesondere kommt die gute Fixierwirkung bei der Herstellung von
40 Altpapieren und solchen Stoffsystemen in Betracht, die Störstoffe enthalten und die sich in den zumindest teilweise geschlossenen Wasserkreisläufen von Papiermaschinen anreichern.

Beispiele

- 45 Analytik

21

Die Bestimmung der Viskosität erfolgte nach Brookfield mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 25°C an wässrigen Lösungen der Polymere.

- 5 Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgte durch Lichtstreuung mittels dynamischer und statischer Lichtstreuung mit einem ALV-Goniometer und einem ALV 5000 Korrelator. Untersucht wurden Lösungen der Polymere in 0,1 molarer NaCl-Lösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 - 0,4 g/l.
- 10 Die Bestimmung der kationischen Ladungsdichte erfolgte mittels Titration mit Kaliumpolyvinylsulfat nach D. Horn, Progr. Colloid u. Polymer Sci. 65 (1978) 251.
- 15 Die Bestimmung des Molekulargewichtes der Oligomere der allgemeinen Formel IV erfolgte titrimetrisch durch Öffnung des Aziridinrings in IV mit einem Überschuß an HBr in Eisessig und Rücktitration des überschüssigen HBr mit Silbernitrat.
- 20 Die Bestimmung des K-Wertes der erfindungsgemäßen Polymere erfolgte nach Fickentscher durch Bestimmung der Viskosität 0,1 gew.-%iger Lösungen der Polymere in 5 gew.-%iger NaCl-Lösung.

II Herstellungsbeispiele

- 25 1. Oligomerisierung von Ethylenimin zu Oligomeren der Formel IV (Herstellungsbeispiele 1a bis 1c)
- Herstellungsbeispiel 1a
- 30 In einen Reaktor mit Rückflußkühler und 2 Tropftrichtern legte man 55,8 g Wasser vor und erwärmte auf 55°C. Bei dieser Temperatur gab man zeitgleich beginnend innerhalb einer Stunde 369,8 g einer 45 gew.-%igen, wässrigen Lösung von
- 35 Ethylenimin und 44,0 g einer 3,4 gew.-%igen, wässrigen Salzsäure in das Polymerisationsgefäß. Anschließend hielt man die Temperatur unter Rühren 3 h bei, kühlte auf Raumtemperatur ab und gab dann eine Lösung von 1,82 g NaOH in 4 g Wasser zu. Man erhielt so 475 g einer 35 gew.-%igen, wässrigen Lösung
- 40 eines Ethylenimin-Oligomeren. Der Gehalt an Aziridinringen, bezogen auf das Oligomer lag bei 5,62 mmol/g. Hieraus errechnete sich ein mittleres Molekulargewicht von 177 g/mol. Dies entspricht einem Mittelwert \bar{m} von etwa 4,1.
- 45 Herstellungsbeispiel 1b (Kontinuierliche Oligomerisierung von Ethylenimin in Wasser)

22

In einen auf 70°C temperierten Rohrreaktor (Länge 600 cm, Innendurchmesser 0,6 cm, Edelstahl) führte man parallel über einen statischen Mischer eine 27 gew.-%ige, wässrige Ethylenimin-Lösung und eine 4,83 gew.-%ige, wässrige Salzsäure im Gewichtsverhältnis 11,2:1 zu. Der Gesamtvolumenstrom betrug 1,13 kg/h. Der Reaktor-austrag wurde auf 10°C abgekühlt und über einen statischen Mischer mit einem 10 gew.-%igen Überschuß an Natronlauge neutralisiert. Man erhielt auf diese Weise eine 24,4 gew.-%ige, wässrige Lösung eines Ethyleniminoligomeren mit einem titrimetrisch bestimmten Aziridinringgehalt von 13,9 mmol/g. Hieraus errechnete sich ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 72 g/mol (entsprechend einem Wert für \bar{m} von 1,67).

15 Herstellungsbeispiel 1c (Oligomerisierung von Ethylenimin in Octan)

In einem Reaktor mit Rückflußkühler und 2 Tropftrichtern legte man 40 g n-Octan vor und erwärmte auf 65°C. Hierzu gab man unter Beibehaltung der Temperatur innerhalb einer Stunde zeitgleich beginnend 360,2 g einer 55 gew.-%igen Lösung von Ethylenimin in n-Octan und 96 g einer 1,2 gew.-%igen Lösung von H₂SO₄ in n-Octan. Man behielt die Temperatur noch 1 weitere Stunde bei, kühlte auf Raumtemperatur, neutralisierte mit 10 mol.-%igen Überschuss Natronlauge, filtrierte entstandenes Natriumsulfat ab und erhielt so 495,8 g einer 40 gew.-%igen Lösung des Ethyleniminoligomeren in Octan. Das Oligomer wies einen Gehalt von 6,49 mmol/g Aziridinringen auf. Hieraus berechnete sich ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 154 g/mol, entsprechend einem Wert für \bar{m} von 3,58.

2. Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel II

35 Herstellungsbeispiel 2a (Herstellung in Wasser)

In einem Reaktionsgefäß, das mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter sowie einer Vorrichtung zur pH-Messung ausgestattet ist, legte man 254 g Methacrylsäure bei einer Temperatur von 55°C vor. Hierzu tropfte man 130 g der nach Beispiel 1b erhaltenen Lösung des Ethyleniminoligomeren innerhalb 2 h zu. Nach weiteren 30 min bei 55°C kühlte man auf 15°C ab und stellte mit 68,7 g einer 37 gew.-%igen, wässrigen Salzsäure einen pH-Wert von 1 ein. Hierzu gab man 100 ml n-Octan, trennte die Phasen und die wässrige Phase noch fünfmal mit jeweils 50 ml n-Octan. Man erhielt auf diese Weise

23

232 g einer 40,4 gew.-%igen wässrigen Lösung des Methacrylsäureoligoaminoethylester-hydrochlorids (II).

Herstellungsbeispiel 2b (Umsetzung in n-Octan)

- 5 In einem Reaktionsgefäß, das mit Rückflußkühler, Tropftrichter sowie einem Gaseinlaß ausgestattet ist, legte man 800 g Methacrylsäure und 800 g Octan vor und erwärmte auf 60°C. Hierzu gab man innerhalb 3 h 496 g der nach Beispiel 1c erhaltenen 40 gew.-%igen wässrigen Lösung des Ethyleniminoligomeren in n-Octan. Nach Beendigung der Zugabe hielt man die Temperatur eine weitere Stunde bei, kühlte auf 30°C und leitete bei dieser Temperatur 175 g gasförmiges HCl ein. Hierbei trat eine Phasentrennung auf. Man trennte die Oberphase ab, 15 die im Wesentlichen aus Octan und überschüssiger Methacrylsäure bestand, wusch die Unterphase noch jeweils mit 200 ml Octan und verrührte anschließend die halbfeste Unterphase mit 500 ml Aceton. Hierbei fiel die Verbindung der allgemeinen Formel II in Form ihres Hydrochlorids als Feststoff an, der 20 abfiltriert wurde. Die Ausbeute betrug 391,4 g.

3. Stabilisierung von Lösungen der Verbindung II

- 25 Die wässrigen Lösungen wurden zur Verbesserung ihrer Lagerfähigkeit mit geringen Mengen Phenothiazin oder 4-tert-Butylbrenzcatechin versetzt. Durch Messung der Viskosität der Lösungen und mittels Gelpermeationschromatographie wurde untersucht, ob ein Molekulargewichtsaufbau stattfindet, der auf eine Zersetzung der Verbindungen II zurückzuführen wäre. Als 30 Referenz diente die nicht stabilisierte Lösung.

Stabilisierungsbeispiel 1 (Phenothiazin)

- 35 52,5 g der 40%igen Lösung aus Beispiel 2a wurden mit 34,3 mg einer 14,3 gew.-%igen Lösung von Phenothiazin in Aceton (entsprechend 4,9 mg Phenothiazin bzw. 234 ppm, bezogen auf Verbindung II) versetzt und 6 Wochen bei Raumtemperatur gelagert.

40 Stabilisierungsbeispiel 2 (4-tert-Butylbrenzcatechin)

- 45 52,7 g der 40%igen Lösung aus Beispiel 2a wurden mit 16,6 mg einer 31 gew.-%igen Lösung von 4-tert-Butylbrenzcatechin in Aceton (entsprechend 5,2 mg 4-tert-Butylbrenzcatechin bzw. 244 ppm, bezogen auf Verbindung II) versetzt und 6 Wochen bei Raumtemperatur gelagert.

24

Die Proben der Stabilisierungsbeispiele 1 und 2 zeigten im Unterschied zur Referenzprobe im Rahmen der Messgenauigkeit keine Zunahme der Viskosität und keine Veränderung im GPC (Chromatographie an Polyhydroxymethacrylat/HEMA-Bio der PSS-GmbH, 14%ige wässrige Ameisensäure als Eluent), was auf ein Ausbleiben eines unerwünschten Molekulargewichtsaufbaues hinweist.

III Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere

10

Beispiel 1 (Copolymerisation von II aus 2a mit Acrylamid in wässriger Lösung; Acrylamid:II = 82:18)

15

In einem Reaktionsgefäß legte man 655 g Wasser, 130,9 g einer 50 gew.-%igen wässrigen Acrylamid-Lösung, 0,1 ml Trilon®C und 35,9 g der nach Beispiel 2a erhaltenen, 40,4 gew.-%igen, wässrigen Lösung der Verbindung II vor und erwärmte auf 37°C. Hierzu gab man 0,02 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid in 20 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur in das Reaktionsgefäß. Nach 2 h gab man die gleiche Menge an Initiator zu und behielt die Reaktionstemperatur weitere 3 h bei. Währenddessen wurde portionsweise mit insgesamt 900 g Wasser verdünnt. Dann erwärmte man auf 50°C und gab eine Lösung von 0,02 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid in 20 g Wasser zu und behielt die Temperatur weitere 2 Stunden bei. Die so erhaltene wässrige Lösung des erfindungsgemäßen Copolymeren hatte einen Feststoffgehalt von 4,7 Gew.-%. Die Eigenschaften des Copolymeren sind in Tabelle 1 angegeben.

30

Beispiel 2 (Copolymerisation von II aus 2b mit Acrylamid in wässriger Lösung; Acrylamid:II = 75:25)

35

40

45

In einem Polymerisationsgefäß legte man 406 g Wasser, 45 g Acrylamidlösung (50 gew.-%ig), 0,1 ml Trilon® C, 5 g einer 10 gew.-%igen, wässrigen Ameisensäurelösung sowie 7,5 g des nach Beispiel 2b erhaltenen Hydrochlorids II vor und erwärmte auf 37°C. Hierzu gab man eine Lösung von 0,0125 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid in 10 g Wasser zu, behielt die Temperatur 2 Stunden bei und wiederholte diesen Vorgang noch zweimal. Zwei Stunden nach der letzten Initiatorzugabe gab man eine Lösung von 0,075 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid in 10 g Wasser zu und behielt die Temperatur weitere 2 Stunden bei. Währenddessen gab man insgesamt 500 g Wasser in das Polymerisationsgefäß. Nach dem Abkühlen erhielt man eine wässrige Lösung mit

25

einem Feststoffgehalt von 3,3 Gew.-%. Die Eigenschaften des Copolymeren sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3 (Copolymerisation von II aus 2b mit Acrylamid in wässriger Lösung)

In einem Polymerisationsreaktor legte man 406 g Wasser, 39 g wässrige Acrylamid-Lösung (50 gew.-%ig), 10,5 g des nach Herstellungsbeispiel 2b erhaltenen Hydrochlorids und 0,1 ml Trilon® C bei 37°C vor. Hierzu gab man dreimal alle 2 h jeweils eine Lösung von 0,0125 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid in 10 ml Wasser. Nach weiteren 2 h gab man erneut 0,075 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, gelöst in 10 ml Wasser, zu. Im Verlauf der Reaktion gab man insgesamt zusätzliche 500 ml Wasser zu. Nach weiteren 2 h ist die Polymerisation beendet. Die erhaltene Polymerlösung hatte einen Polymergehalt von 3,0 Gew.-%.

Beispiel 4 (Homopolymerisation des Monomers II aus 2b in wässriger Lösung)

In einem Polymerisationsgefäß legte man 350 g Wasser und 100 g des nach Herstellungsbeispiel 2b erhaltenen Hydrochlorids bei 37°C vor. Hierzu gab man innerhalb 5 h eine Lösung von 0,3 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid in 50 ml Wasser und behielt danach die Temperatur weitere 3 h bei. Dann erwärmte man auf 50°C und behielt die Temperatur weitere 3 h bei. Währenddessen verdünnte man die Reaktionsmischung portionsweise mit insgesamt 500 ml Wasser. Die erhaltene Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 10 Gew.-%.

Beispiel 5 (Copolymerisation in W/O-Emulsion)

In einem Polymerisationsreaktor mit zentrisch angeordnetem Propellerrührer legte man 315 g einer 60 gew.-%igen Acrylamidlösung, 156 g der nach Beispiel 2a erhaltenen 40,4 gew.-%igen, wässrigen Lösung des Hydrochlorids II und 0,1 ml Trilon® C vor. Hierzu gab man eine Lösung von 40,5 g Sorbitanmonooleat (Span®R80) in 500 g Paraffinöl (Siedepunkt etwa 200°C, Isopar®M). Durch 30-minütiges intensives Rühren (1000 U/min) stellte man hieraus eine W/O-Emulsion her und befreite diese mittels Durchleiten von Stickstoff von Sauerstoffspuren. Anschließend gab man eine Lösung von 0,3 g 2,2'-Azobis(2,2-pentansäurenitril) in 10 g Paraffin zu, erwärmte auf 45°C und hielt diese Temperatur 5 h bei. Man erhielt auf

26

diese Weise eine Emulsion mit einem Polymergehalt von 24,6 Gew.-%.

5 Trilon®C ist eine 40 gew.-%ige Lösung des Pentanatriumsalzes der Diethylentriaminpentaessigsäure.

Tabelle 1

10	Beispiel	K-Wert ¹⁾	Viskosität ²⁾ [mPas]	M _w ³⁾ [g/mol]	kationische Ladungsdichte ⁴⁾ [meq/g]	
					pH 3,5	pH 7
	1	212	2360	15·10 ⁶	1,5	1,1
	2	175	1050 46000*	n.b.	1,9	1,2
15	3	178	1220	n.b.	3,2	2,0
	4	107	n.b.	n.b.	8,5	5,5
	V1	n.b.	450**	1,5·10 ⁶	2,5	0,3 (pH 5)

1) nach Fickentscher (0,1 Gew.-% in 5 % NaCl-Lösung)

20 2) Brookfield-Viskosität; 1 gew.-%ige Lösung, 25°C
bzw. * 6 gew.-%ige Lösung
bzw. ** 10 gew.-%ige Lösung

3) Gewichtsmittleres Molekulargewicht, Lichtstreuung

4) bestimmt nach D. Horn durch Titration m. Kaliumpolyvinylsulfat

25

Vergleichsbeispiel V1

In einem Reaktionsgefäß legte man 100 g einer 20 gew.-%igen, wässrigen Acrylsäurelösung vor und inertisierte mit Stickstoff. Anschließend gab man 0,04 g Peroxodisulfat und 0,04 g NaHSO₃ hinzu und erwärmte die Mischung 4 h auf 50°C. Zu der so erhaltenen Polyacrylsäure-Lösung gab man bei RT 73 g Wasser und 6 g Ethylenimin zu und erwärmte dann 2 h auf 50°C. Anschließend gab man 10,1 g konzentrierte Salpetersäure (61 gew.-%ig) zu und behielt die Temperatur weitere 30 min bei. Dann gab man erneut 6 g Ethylenimin und nach einer weiteren Stunde 10,1 g konzentrierte Salpetersäure zu und behielt danach die Temperatur weitere 30 min bei. Man erhielt auf diese Weise eine Lösung mit einem Polymergehalt von 15,6 Gew.-%.

IV Anwendungstechnische Ergebnisse

Untersuchung der Retentionseigenschaften der erfindungsgemäßen Copolymere.

45

27

Die Retentionsversuche wurden mit Hilfe eines Dynamic Drainage Jar (Tappi Standard T-261) durchgeführt. Das Gerät ist beschrieben bei K.W. Britt, J.E. Unbehend: New Methods for Monitoring Retention, Tappi Journal, Vol. 59, 1976, S.67-70.

5 In allen Versuchen ging man von einem Papierstoff aus 40% Kiefernulfatzellstoff, 40% Birkensulfatzellstoff und 20% Calciumcarbonat mit einer Stoffdichte von 5,51 g/l aus. Davon entfielen 3,54 g auf Langfasern, 0,97 g auf Feinstoffe und 1,00 g auf nicht veraschbare Feststoffe (Ascheanteil). Der Mahlgrad betrug 35° SR.

1. Prüfung der Polymere ohne Mikropartikel

15 500 ml des Papierstoffs wurden in einen Dynamic Drainage Jar eingeführt und 10 sec bei 1000 U/min gerührt. Dann gab man das jeweilige Polymer als 0,02 gew.-%ige wässrige Lösung zu und rührte erneut 60 sec bei 1000 U/min. Dann entnahm man 100 ml am Auslauf des Geräts und filtrierte über einen Weißbandfilter. Aus dem Gewicht des trockenen Filterkuchens wurde die
20 Gesamtretention errechnet (sog. First-Pass-Retention). Je schwerer der Filterkuchen, desto schlechter waren die Retentionseigenschaften der Polymere. Zu Vergleichszwecken wurde der Test auch ohne Polymerzusatz durchgeführt. Die Einsatzmengen und Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Anschließend wurde der Filter bei 500°C verascht. Über den gefundenen Ascheanteil wurde die First-Pass-Ascheretention bestimmt, die dem zurückgehaltenen Füllstoff entspricht. Aus
25 der Differenz ergibt sich die Feinstoffretention. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 zusammengefaßt.

30

35

40

45

Tabelle 2

Versuch Nr.	Polymer		Feststoff [mg]	FPR ²⁾ [%]	Asche [mg]	FPAR ³⁾ [%]
	Beisp.	[Gew.-%] ¹⁾				
5	V1*	-	124	77,5	95	5,0
	2	0,01	117	78,8	86	14,0
	3	0,02	98	82,2	73	27,0
	4	0,04	96	82,6	65	35,0
10	5	0,01	134	75,7	91	9,0
	6	0,02	110	80,0	75	25,0
	7	0,04	102	81,5	65	35,0
	V8*	V1	120	78,2	93	7,0
15	V9*	V1	123	77,7	92	8,0
	V10*	V1	127	77,0	93	7,0

1) Gew.-% Polymer bezogen auf Feststoffanteil in Pulpe

2) FPR: Gesamtretention (First-Pass-Retention)

3) FPAR: Ascheretention (First-Pass-Asche-Retention)

* Vergleichsversuche

2. Untersuchung der Retentionswirkung der Polymere mit Mikropartikel (Bentonit)

500 ml des unter 1. beschriebenen Papierstoffs wurden in ein Dynamic Drainage Jar gefüllt und anschließend 10 sec bei 1500 U/min gerührt. Dann gab man 5,5 ml einer 0,02 gew.-%igen wässrigen Lösung des jeweiligen Polymeren zu und rührte erneut 60 sec bei 1500 U/min. Der Gewichtsanteil des Polymeren, bezogen auf Feststoff in der Pulpe lag bei 0,04 Gew.-%. Man drosselte die Rührgeschwindigkeit auf 1000 u/min und gab dann 0,3 ml bzw. 0,6 ml einer 2 gew.-%igen Aufschlammung von Bentonit (Hydrocoll OT, vgl. EP-A 235 893) in Wasser und rührte weitere 30 sec bei 1000 U/min. Dann entnahm man 100 ml Flüssigkeit über den Auslauf des Gerätes und filtrierte über einen Weißbandfilter. Die Gesamtretention und die Ascheretention wurden in der bei 1. beschriebenen Weise bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Versuch Nr.	Polymer						
	Beisp.	[Gew.-%] ¹⁾	Bentonit [Gew.-%]	Fest- stoff [mg]	FPR ²⁾ [%]	Asche [mg]	FPAR ³⁾ [%]
5	V11*	-	-	126	77,1	92	8,0
	12	2	0,04	91	83,5	54	46,0
	13	2	0,04	84	84,8	54	46,0
10	14	3	0,04	95	82,8	60	40,0
	15	3	0,04	91	83,5	58	42,0
	V16*	V1	0,04	119	78,4	82	18,0
	V17*	V1	0,04	120	78,2	91	9,0

15 1) Gew.-% Polymer bezogen auf Feststoffanteil in Pulpe

2) FPR: Gesamtretention (First-Pass-Retention)

3) FPAR: Ascheretention (First-Pass-Asche-Retention)

* Vergleichsversuche

20 3. Untersuchung der Retentionswirkung der erfindungsgemäßen Polymere in Anwesenheit von Bentonit in einem Papierstoff der Polyaluminiumchlorid (PAC) enthielt.

25 Der unter 1. und 2. beschriebene Papierstoff wurde dahingehend modifiziert, dass er zusätzlich zu dem Birkensulfatzellstoff, dem Kiefern-sulfatzellstoff und dem Füllstoff 2 Gew.-% Polyaluminiumchlorid (Handelsware) bezogen auf die vorgenannten Bestandteile enthielt.

30 Die Untersuchung wurde wie in 2. beschrieben durchgeführt, d.h. jeweils 500 ml Papierstoff, Polymer und Bentonit wurden in der für 2. beschriebenen Weise zusammengegeben und unter den dort beschriebenen Bedingungen gerührt.

35 Die Einsatzstoffe sowie die gefundene Gesamt- und die Asche-Retention sind in Tabelle 4 angegeben.

40

45

Tabelle 4

5	Versuch Nr.	Polymer		Bentonit [Gew.-%]	Fest- stoff [mg]	FPR ²⁾ [%]	Asche [mg]	FPAR ³⁾ [%]
		Beisp.	[Gew.-%] ¹⁾					
	V18*	-	-	-	123	77,7	94	6,0
	19	2	0,04	0,2	102	81,5	66	34,0
10	20	2	0,04	0,4	107	80,6	68	32,0
	21	3	0,04	0,2	106	80,8	70	30,0
	22	3	0,04	0,4	110	80,0	70	30,0
	V23*	V1	0,04	0,2	122	77,9	90	10,0
15	V24*	V1	0,04	0,4	125	77,3	91	9,0

1) Gew.-% Polymer bezogen auf Feststoffanteil in Pulpe

2) FPR: Gesamtretention (First-Pass-Retention)

3) FPAR: Ascheretention (First-Pass-Asche-Retention)

* Vergleichsversuche

20

25

30

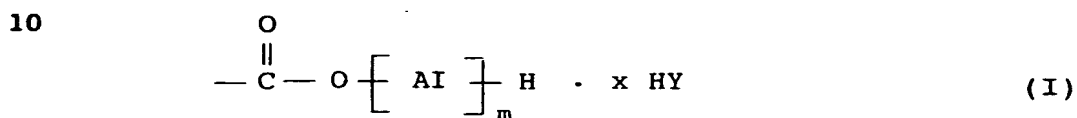
35

40

45

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Homo- und Copoly-
mere mit Oligoalkylenimin-Seitenketten der allgemeinen
Formel I,



15 worin

{AI}_m für eine lineare oder verzweigte Oligoalkylenimin-
kette mit m Alkylenimineinheiten steht, wobei

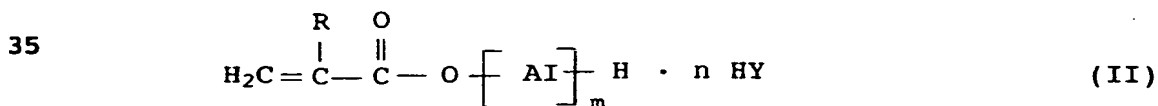
20 m für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 steht,
und das Zahlenmittel von m in den Oligoalkylenimin-
seitenketten wenigstens 1,5 beträgt,

Y das Anionenäquivalent einer Mineralsäure bedeutet und

25 x für einen Wert von $0 \leq x \leq m$ steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man ethylenisch ungesättigte Mo-
nomere M, umfassend:

- 30 - wenigstens ein Monomer A der allgemeinen Formel II oder
dessen Oligomerengemisch



40 worin

{AI}_m, m und Y die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen,

45

R für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht und

n für eine Zahl von $1 \leq n \leq m$ steht; und

- 5 - gegebenenfalls ein oder mehrere wasserlösliche Monomere B, die monoethylenisch ungesättigt und von den Monomeren A verschieden sind;

10 in einem wässrigen Polymerisationsmedium in Gegenwart eines die radikalische Polymerisation der Monomere M auslösenden Initiators copolymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomere M umfassen:

15

- 5 bis 50 Gew.-% Monomere A,
- 50 bis 95 Gew.-% wenigstens eines Monomers B und

20

- 0 bis 40 Gew.-% von den Monomeren A und B verschiedene Monomere C.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomere M umfassen:

25

- 50 bis 100 Gew.-% Monomere A,
- 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere B und

30

- 0 bis 40 Gew.-% von den Monomeren A und B verschiedene Monomere C.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R in Formel II für Methyl steht.

35

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligoalkyleniminkette $\{AI\}_m$ von Ethylenimin abgeleitet ist.

40

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Monomere A ein Oligomerengemisch einsetzt, das weniger als 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere A, Verbindungen der Formel II mit $m = 1$ enthält.

45

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Acrylamid als alleiniges Monomer B eingesetzt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Wasser durchführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in einem wässrigen Polymerisationsmedium durchführt, das in einem flüssigen organischen Medium, welches gegenüber den Polymerisationsbedingungen inert ist, in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion dispergiert ist.
- 10 10. Copolymer mit Oligoalkyleniminseitenketten der in Anspruch 1 definierten Formel I mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht $M_w \geq 2.000.000$, aufgebaut aus wenigstens einem in Anspruch 1 definierten Monomer A und wenigstens einem Monomer, ausgewählt unter den in Anspruch 1 definierten Monomeren B und den Monomeren C.
- 15 11. Homopolymer mit Oligoalkyleniminseitenketten der in Anspruch 1 definierten Formel I, das ausschließlich aus den in Anspruch 1 definierten Monomeren A aufgebaut ist.
- 20 12. Homo- und Copolymere nach Anspruch 10 oder 11, worin das Zahlenmittel von m im Bereich von 2,1 bis 8 liegt.
- 30 13. Homo- und Copolymere nach einem der Ansprüche 10 bis 12, worin der Anteil an Struktureinheiten, die sich von Monomeren A der Formel II mit $m = 1$ ableiten weniger als 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Struktureinheiten, die sich von Monomereinheiten A ableiten, beträgt.
- 35 14. Monomerengemisch der allgemeinen Formel II,
- $$\begin{array}{c}
 \text{R} \quad \text{O} \\
 | \quad || \\
 \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{O} \left[\text{AI} \right]_m \text{H} \cdot n \text{HY}
 \end{array} \quad (\text{II})$$
- 40 worin R, $\{\text{AI}\}_m$, Y und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen und das Zahlenmittel von m wenigstens 2,1 beträgt.
- 45 15. Wässrige Monomerlösung, enthaltend wenigstens ein Monomer oder Monomerengemisch aus Anspruch 14.

16. Verwendung der Homo- und Copolymere aus einem der Ansprüche 10 bis 13 als Hilfsmittel bei der Papierherstellung.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F 20/34 C08F 290/06 D21H17/45

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 411 654 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 6 February 1991 (1991-02-06) page 3, line 32-47	1-16
A	US 4 060 678 A (STECKLER ROBERT) 29 November 1977 (1977-11-29) column 9, line 35-46; claim 1	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 2001

Date of mailing of the international search report

08/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11438

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0411654 A	06-02-1991	JP 2790497 B	27-08-1998
		JP 3167393 A	19-07-1991
		CA 2022607 A,C	04-02-1991
		DE 69016299 D	09-03-1995
		DE 69016299 T	24-05-1995
		US 5252184 A	12-10-1993
US 4060678 A	29-11-1977	US 4163092 A	31-07-1979

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11438

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F20/34 C08F290/06 D21H17/45

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 411 654 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 6. Februar 1991 (1991-02-06) Seite 3, Zeile 32-47 ---	1-16
A	US 4 060 678 A (STECKLER ROBERT) 29. November 1977 (1977-11-29) Spalte 9, Zeile 35-46; Anspruch 1 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11438

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0411654 A	06-02-1991	JP 2790497 B	27-08-1998
		JP 3167393 A	19-07-1991
		CA 2022607 A,C	04-02-1991
		DE 69016299 D	09-03-1995
		DE 69016299 T	24-05-1995
		US 5252184 A	12-10-1993
<hr/>			
US 4060678 A	29-11-1977	US 4163092 A	31-07-1979
<hr/>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)